

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-109624
(P2000-109624A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 23/16		C 0 8 L 23/16	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-284252	(71) 出願人	000003887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成10年10月6日 (1998. 10. 6)	(72) 発明者	守 屋 悟 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(72) 発明者	大 賀 昭 仁 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
		(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体ゴム組成物およびその組成物を含むポリプロピレン組成物

(57) 【要約】

【解決手段】本発明の 系共重合体 組成物は、(A)

系 重合用触媒を用いて調製された、特定の

含量、極限粘度およびMw/Mnを有する 共

重合体と、(B) 系共重合体 とを特定割合で含んで

なる。また本発明の 組成物は、該 組成物

を特定量含んでなる。該成分(B)としては、 と、

、1- 、1- 、1- 、 および

からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分とからなり、

含量が50 %である共重合体が好ましい。この

組成物は無機充填剤を含んでいてもよい。

【効果】上記 組成物は、 に配合すること

によって、 が本来有する優れた表面硬度等の

物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を

提供することができる。上記 組成物は、表面

硬度に優れるとともに耐衝撃性に優れた成形体を提供す

ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された、エチレン含量が10～40モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gであり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であるプロピレン・エチレン共重合体10～70重量部と、(B)エチレン系共重合体ゴム30～90重量部(成分(A)および(B)の合計量は100重量部である)とを含有してなることを特徴とするエチレン系共重合体ゴム組成物。

【請求項2】前記エチレン系共重合体ゴム(B)が、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、ジエンおよびトリエンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分とからなり、エチレン含量が50モル%以上である共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン系共重合体ゴム組成物。

【請求項3】(A)メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された、エチレン含量が10～40モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gであり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であるプロピレン・エチレン共重合体10～70重量部と、(B)エチレン系共重合体ゴム30～90重量部(成分(A)および(B)の合計量は100重量部である)とを含有してなるエチレン系共重合体ゴム組成物を40重量%以下の量で含有してなることを特徴とするポリプロピレン組成物。

【請求項4】前記エチレン系共重合体ゴム(B)が、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、ジエンおよびトリエンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分とからなり、エチレン含量が50モル%以上である共重合体であることを特徴とする請求項3に記載のポリプロピレン組成物。

【請求項5】前記エチレン系共重合体ゴム組成物のほかに、無機充填剤(C)を30重量%以下の量で含有していることを特徴とする請求項3に記載のポリプロピレン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、エチレン系共重合体ゴム組成物およびその組成物を含むポリプロピレン組成物に関し、さらに詳しくは、ポリプロピレンに配合することによって、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を形成することができるエチレン系共重合体ゴム組成物、およびその組成物を含むポリプロピレン組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリプロピレンは、一般に強度、耐熱性、成形加工性および耐薬品性に優れ、かつ、経済性にも優れており、家電機器部品、自動車部品、建材などの用途に広く利用されている。

【0003】このようなポリプロピレンには、家電機器部品、自動車部品などの用途においてより一層向上された衝撃強度が要求され、たとえばポリプロピレンにエチレン・プロピレン系共重合体ゴム(EPR)を配合することによって耐衝撃性を付与している。

【0004】このようなポリプロピレンに、エチレン・プロピレン系共重合体ゴムを多量に添加することにより衝撃強度を十分に付与することはできるが、剛性および表面硬度が低下する傾向にある。このような物性バランスの低下を防ぐため、ポリプロピレンに配合するエチレン・プロピレン系共重合体ゴムの組成などを変化させたり、充填剤を添加したりするなど種々の試みがなされている。たとえば特開昭62-256,856号公報には、プロピレンおよびエチレンからなるブロック共重合体と、エチレン・ α -オレフィンランダム共重合体ゴムと、タルクまたは炭酸カルシウムとからなる、耐衝撃性、剛性等に優れたポリプロピレン組成物が開示されている。

【0005】しかしながら、このようなポリプロピレン組成物から形成される成形体は、耐衝撃性に優れているものの、表面硬度が低く、成形時や輸送時に成形体表面に傷が付いて不良品になることがあり、さらに表面硬度の高い、すなわち耐傷付き性に優れた成形体を提供できるようなポリプロピレン組成物が求められている。

【0006】本発明者らは、ポリプロピレンが本来有する優れた特性たとえば表面硬度を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を形成し得るポリプロピレン組成物について鋭意研究し、特定のプロピレン・エチレン共重合体と特定のエチレン系共重合体ゴムとを特定割合で含有するエチレン系共重合体ゴム組成物を、ポリプロピレンに特定量配合して得られるポリプロピレン組成物が、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、ポリプロピレンに配合することによって、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を形成することができるエチレン系共重合体ゴム組成物、およびその組成物を含むポリプロピレン組成物を提供することを目的としている。

【0008】

【発明の概要】本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物は、(A)メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された、エチレン含量が10～40モル%であ

り、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gであり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であるプロピレン・エチレン共重合体10～70重量部と、(B)エチレン系共重合体ゴム30～90重量部(成分(A)および(B)の合計量は100重量部である)とを含有してなることを特徴としている。

【0009】また、本発明に係るポリプロピレン組成物は、(A)メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製された、エチレン含量が10～40モル%であり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/gであり、かつ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量分布(Mw/Mn)が4以下であるプロピレン・エチレン共重合体10～70重量部と、(B)エチレン系共重合体ゴム30～90重量部(成分(A)および(B)の合計量は100重量部である)とを含有してなるエチレン系共重合体ゴム組成物を40重量%以下の量で含有してなることを特徴としている。

【0010】本発明に係るポリプロピレン組成物は、前記エチレン系共重合体ゴム組成物のほかに、無機充填剤(C)を30重量%以下の量で含有していてもよい。また、前記エチレン系共重合体ゴム(B)としては、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、ジエンおよびトリエンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分とからなり、エチレン含量が50モル%以上である共重合体が好ましい。

【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物およびその組成物を含むポリプロピレン組成物について具体的に説明する。

【0012】本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物は、プロピレン・エチレン共重合体(A)と、エチレン系共重合体ゴム(B)とを含有している。また本発明に係るポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンと、このエチレン系共重合体ゴム組成物と、必要に応じ無機充填剤(C)とを含有している。

【0013】エチレン系共重合体ゴム組成物

<プロピレン・エチレン共重合体(A)>本発明で用いられるプロピレン・エチレン共重合体(A)は、メタロセン系オレフィン重合用触媒を用いて調製され、ランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。

【0014】このようなプロピレン・エチレン共重合体(メタロセン系プロピレン・エチレン共重合体と称する場合がある)(A)は、エチレンから誘導される構成単位を10～40モル%、好ましくは15～38モル%の量で含有し、プロピレンから誘導される構成単位を60～90モル%、好ましくは62～85モル%の量で含有

している。エチレンから誘導される構成単位含有量(エチレン含量)が上記のような範囲にあるプロピレン・エチレン共重合体(A)を含むエチレン系共重合体ゴム組成物を用いると、ポリプロピレンに対するエチレン系共重合体ゴム(B)の相溶性を向上させることができ、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を調製し得るポリプロピレン組成物が得られる。

【0015】なお、このようなエチレンから誘導される構成単位の含有量は、赤外線分光法によって測定される値である。また、本発明で用いられるプロピレン・エチレン共重合体(A)は、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5～10dl/g、好ましくは1～8dl/g、さらに好ましくは1～5dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内にあるプロピレン・エチレン共重合体(A)を含むエチレン系共重合体ゴム組成物を用いると、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を調製し得るポリプロピレン組成物が得られる。

【0016】また、本発明で用いられるメタロセン系プロピレン・エチレン共重合体(A)は、密度(ASTM D1505)が通常0.855～0.900g/cm³、好ましくは0.858～0.895g/cm³、さらに好ましくは0.860～0.870g/cm³の範囲内にあり、ガラス転移点(Tg)が通常0～60℃、好ましくは-10～-40℃の範囲内にあることが望ましい。

【0017】このようなメタロセン系プロピレン・エチレン共重合体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定された分子量分布(Mw/Mn)が4以下、好ましくは2～3.5、さらに好ましくは2～3であり、チタン系オレフィン重合用触媒を用いて調製されるプロピレン・エチレン共重合体(チタン系プロピレン・エチレン共重合体)に比べ、分子量分布(Mw/Mn)が狭く、またその組成分布も狭い。

【0018】本発明においては、上記のようなプロピレン・エチレン共重合体(A)は、プロピレン・エチレン共重合体(A)およびエチレン系共重合体ゴム(B)の合計量100重量部に対して、10～70重量部、好ましくは10～60重量部、さらに好ましくは10～40重量部の割合で用いられる。プロピレン・エチレン共重合体(A)を上記のような割合で含むエチレン系共重合体ゴム組成物を用いると、ポリプロピレンに対するエチレン系共重合体ゴム(B)の相溶性が著しく向上し、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を調製できるポリプロピレン組成物が得られる。

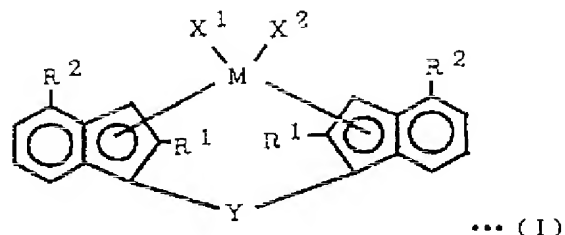
【0019】本発明で用いられるプロピレン・エチレン共重合体(A)は、たとえば(a)後述するような遷移金属化合物と、(b)(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-2)前記遷移金属化合物(a)と反応し

てイオン対を形成する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物と、所望により(c)有機アルミニウム化合物とからなるメタロセン系オレフィン重合用触媒の存在下にプロピレンとエチレンとをランダム共重合あるいはブロック共重合させることにより得ることができる。

【0020】以下、プロピレン・エチレン共重合体(A)の製造に用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒について具体的に説明する。本発明で用いられるメタロセン系オレフィン重合用触媒を形成する遷移金属化合物(a)(以下「成分(a)」)と記載することができる。)は、下記一般式(I)で表わされる遷移金属化合物である。

【0021】

【化1】



【0022】式中、Mは、周期律表第IVa、Va、VIa族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンであり、好ましくはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0023】R¹は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチル等のアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニル等のアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル等のアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル等のアリール基などの炭素数1～20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリル等のモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリル等のジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル等のトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテル等の炭化水素置換シリル

のシリルエーテル、トリメチルシリルメチル等のケイ素置換アルキル基、トリメチルフェニル等のケイ素置換アリール基などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ等のアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシ等のアリロキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシ等のアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素化合物の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ等のアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノ等のアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基等の窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノ等のフォスフィノ基などのリン含有基である。

【0024】これらのうち炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数1～4の炭化水素基であることが好ましい。R²は、炭素数6～16のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ビレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記R¹と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

【0025】X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基またはイオウ含有基を示し、具体的には、前記R¹と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基が例示できる。

【0026】イオウ含有基としては、前記R¹と同様の基、およびメチルスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、フェニルスルホネート、ベンジルスルホネート、p-トルエンスルホネート、トリメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルベンゼンスルホネート、p-クロルベンゼンスルホネート、ペンタフルオロベンゼンスルホネートなどのスルホネート基、メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンゼンスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が例示できる。

【0027】これらのうち、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。Yは、炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲ

ルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-P(R^3)-$ 、 $-P(O)(R^3)-$ 、 $-BR^3-$ または $-AlR^3-$ 〔ただし、 R^3 は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基〕を示し、具体的には、メチレン、ジメチルメチレン、1,2-エチレン、ジメチル-1,2-エチレン、1,3-トリメチレン、1,4-テトラメチレン、1,2-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン等のアルキレン基、ジフェニルメチレン、ジフェニル-1,2-エチレン等のアリーラルキレン基などの炭素数1～20の2価の炭化水素基；クロロメチレンなどの上記炭素数1～20の2価の炭化水素基をハロゲン化したハロゲン化炭化水素基；メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジエチルシリレン、ジ(n-プロピル)シリレン、ジ(i-プロピル)シリレン、ジ(シクロヘキシル)シリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、ジ(p-トリル)シリレン、ジ(p-クロロフェニル)シリレン等のアルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレン、アリーラルシリレン基、テトラメチル-1,2-ジシリル、テトラフェニル-1,2-ジシリル等のアルキルジシリル、アルキルアリーラルジシリル、アリーラルジシリル基などの2価のケイ素含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基；上記2価のケイ素含有基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基置換基などであり、 R^3 は、前記 R^1 と同様のハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0028】このうち2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリーラルシリレン、アリーラルシリレンであることが特に好ましい。

【0029】以下に上記一般式(I)で表わされる遷移金属化合物の具体的な例を示す。

rac-ジメチルシリル-ビス{1-(4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(α -ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(β -ナフチル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(1-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(2-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(9-アントラセニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(9-フェナントリル)インデニル)}ジルコニウムジクロ

リド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-フルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(ペンタフルオロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(m-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(o-クロロフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(o,p-ジクロロフェニル)フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ブromoフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-トリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(m-トリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(o-トリル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(o,o'-ジメチルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-エチルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-i-プロピルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ベンジルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-ビフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(m-ビフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-(p-トリメチルシリルフェニル)インデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス{1-(2-エチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-フェニル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-n-プロピル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジエチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(i-プロピル)シリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(n-ブチル)シリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジシクロヘキシル

シリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチルフェニルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジフェニルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-トリル)シリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジ(p-クロロフェニル)シリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-メチレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-エチレン-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルゲルミル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルスズ-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジブロミド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジメチル、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムメチルクロリド、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムモノクロリドモノ(トルフルオロメタンスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(トルフルオロメタンスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(p-トルエンスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(メチルスルフォナート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(トルフルオロメタンスルフィナート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(トルフルオロアセテート)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムモノクロリド(n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジ(n-ブトキシド)、rac-ジメチルシリル-ビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムモノクロリド(フェノキシド)など。

【0030】本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属、バナジウム金属、ニオブ金属、タンタル金属、クロム金属、モリブデン金属、タングステン金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0031】前記遷移金属化合物は、通常ラセミ体としてオレフィン重合用触媒成分として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。本発明で用いられる

オレフィン重合用触媒を形成する(b-1)有機アルミニウムオキシ化合物(以下「成分(b-1)」と記載することがある。)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0032】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、有機アルミニウム化合物と吸着水あるいは結晶水とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

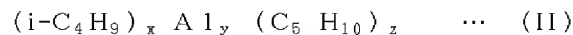
【0033】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解あるいはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【0034】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0035】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリ

メチルアルミニウムが特に好ましい。また、アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式 (II) で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0036】



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独で、あるいは組合せて用いられる。たとえば、トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを組み合わせ用いられる。

【0037】アルミノキサンの溶液または懸濁液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

【0038】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(b-2) 前記遷移金属化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(以下「成分(b-2)」と記載することがある。)としては、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、US-547718号公報などに記載されたルイス酸、イオン性化合物およびカルボラン化合物を挙げることができる。

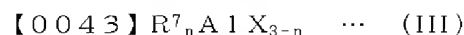
【0039】ルイス酸としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、 $MgCl_2$ 、 Al_2O_3 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などが例示できる。

【0040】イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリn-ブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが例示できる。

【0041】カルボラン化合物としては、ドデカボラン、1-カルバウンデカボラン、ビスn-ブチルアンモニウ

ム(1-カルベドデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(7,8-ジカルバウンデカ)ボレート、トリn-ブチルアンモニウム(トリデカハイドライド-7-カルバウンデカ)ボレートなどが例示できる。

【0042】上記のような前記遷移金属化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物(b-2)は、2種以上混合して用いることができる。本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する(c)有機アルミニウム化合物(以下「成分(c)」と記載することがある。)としては、たとえば下記一般式(III)で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。



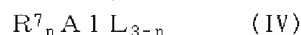
(式中、 R^7 は炭素数1~12の炭化水素基であり、 X はハロゲン原子または水素原子であり、 n は1~3である。)

上記一般式(III)において、 R^7 は炭素数1~12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0044】このような有機アルミニウム化合物(c)としては、具体的には以下のような化合物が挙げられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ(2-エチルヘキシル)アルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウム等のアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド等のジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミド等のアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0045】また有機アルミニウム化合物(c)として、下記一般式(IV)で表わされる化合物を用いることもできる。



(式中、 R^7 は上記と同様であり、 L は $-OR^8$ 基、-

OSiR^9_3 基、 $-\text{OAlR}^{10}_2$ 基、 $-\text{NR}^{11}_2$ 基、 $-\text{SiR}^{12}_3$ 基または $-\text{N}(\text{R}^{13})\text{AlR}^{14}_2$ 基であり、 n は 1~2 であり、 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{14} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{11} は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{12} および R^{13} はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物のなかでは、 $\text{R}^7_n\text{Al}(\text{OAlR}^{10}_2)_{3-n}$ で表わされる化合物、例えば $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 、 $(\text{iso-Bu})_2\text{AlOAl}(\text{iso-Bu})_2$ などが好ましい。

【0046】上記一般式(III) および(IV)で表わされる有機アルミニウム化合物の中では、一般式 R^7_3Al で表わされる化合物が好ましく、特に R がイソアルキル基である化合物が好ましい。

【0047】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、成分(a)、成分(b-1) (または成分(b-2)) および所望により成分(c)を不活性化炭化水素溶媒中またはオレフィン溶媒中で混合することにより調製することができる。オレフィン重合用触媒の調製に用いられる不活性化炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。

【0048】オレフィン重合用触媒を調製する際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(b-1) (または成分(b-2)) と成分(a)とを混合するか、成分(b-1) と成分(c)とを混合し、次いで成分(a)を混合するか、成分(a)と成分(b-1) (または成分(b-2)) とを混合し、次いで成分(c)を混合するか、あるいは、成分(a)と成分(c)とを混合し、次いで成分成分(b-1) (または成分(b-2)) を混合することが好ましい。

【0049】上記各成分を混合するに際して、成分(b-1) 中のアルミニウムと、成分(a)中の遷移金属との原子比($\text{Al}/\text{遷移金属}$)は、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であり、成分(a)の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲である。

【0050】成分(b-2)を用いる場合、成分(a)と成分(b-2)とのモル比(成分(a)/成分(b-2))は、通常 $0.01 \sim 10$ 、好ましくは $0.1 \sim 5$ の範囲であり、成分(a)の濃度は、約 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モル/リットル、好ましくは $10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/リットルの範囲である。

【0051】成分(c)を用いる場合は、成分(c)中

のアルミニウム原子(Al_C)と成分(b-1)中のアルミニウム原子(Al_{B-1})との原子比($\text{Al}_C/\text{Al}_{B-1}$)は、通常 $0.02 \sim 20$ 、好ましくは $0.2 \sim 10$ の範囲である。

【0052】上記各触媒成分は、重合器中で混合してもよいし、予め混合したものを重合器に添加してもよい。予め混合する際の混合温度は、通常、 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^\circ\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

【0053】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、無機あるいは有機の、顆粒状ないしは微粒子状の固体である微粒子状担体に、上記成分(a)、成分(b)および成分(c)のうち少なくとも一種の成分が担持された固体状オレフィン重合用触媒であってもよい。

【0054】無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、たとえば SiO_2 、 Al_2O_3 などを例示することができる。有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの α -オレフィン、もしくはスチレンを主成分として生成される重合体または共重合体を例示することができる。

【0055】また、本発明で用いられるオレフィン重合触媒は、上記の微粒子状担体、成分(a)、成分(b)、予備重合により生成するオレフィン重合体および、所望により成分(c)から形成されるオレフィン重合触媒であってもよい。

【0056】予備重合に用いられるオレフィンとしては、プロピレン、エチレン、1-ブテンなどのオレフィンが用いられるが、これらと他のオレフィンとの混合物であってもよい。

【0057】なお、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にもオレフィン重合に有用な他の成分、たとえば、触媒成分としての水なども含むことができる。

【0058】本発明で用いられるプロピレン・エチレン共重合体(A)は、上記のオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンとエチレンとの共重合を行なうことによって製造することができる。共重合は懸濁重合、溶液重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

【0059】液相重合法では、上述した触媒調製の際に用いた不活性化炭化水素溶媒と同じ溶媒を用いることができ、またプロピレンおよび/またはエチレンを溶媒として用いることもできる。

【0060】プロピレンとエチレンとの共重合温度は、懸濁重合法を実施する際には、通常 $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましく、溶液重合法を実施する際には、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、共重合温度は通常 0

〜120℃、好ましくは20〜100℃の範囲であることが望ましい。共重合圧力は、通常、常圧〜100 kg/cm²、好ましくは常圧〜50 kg/cm²の条件下であり、共重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに共重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

【0061】得られるプロピレン・エチレン共重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは共重合温度、共重合圧力を変化させることによって調節することができる。

【0062】＜エチレン系共重合体ゴム（B）＞本発明で用いられるエチレン系共重合体ゴム（B）としては、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン、1-デセン、スチレン、ジエンおよびトリエンからなる群から選ばれた少なくとも1種の成分とからなる共重合体ゴムでエチレン含量が50モル%以上のものが好ましい。具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム（EP R）、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム（EB R）、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム（EOR）、エチレン・1-デセン共重合体ゴム（ED R）、エチレン・スチレン共重合体ゴム、エチレン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・トリエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・トリエン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン・トリエン共重合体ゴム、エチレン・1-デセン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・1-デセン・トリエン共重合体ゴム、エチレン・スチレン・ジエン共重合体ゴム、エチレン・スチレン・トリエン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・1-オクテン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・1-デセン共重合体ゴム、エチレン・1-ブテン・スチレン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン・1-デセン共重合体ゴム、エチレン・1-オクテン・スチレン共重合体ゴム、エチレン・1-デセン・スチレン共重合体ゴム、水添エチレン・ブタジエンブロック共重合体、水添エチレン・イソプレン共重合体などが挙げられる。以下に、代表的なエチレン系共重合体ゴム（B）について具体的に説明する。

【0063】〔エチレン・1-ブテン共重合体ゴム〕本発明で用いられるエチレン・1-ブテン共重合体ゴム（EB R）は、通常エチレンから誘導される構成単位を50〜95モル%、好ましくは70〜92モル%の量で含有している。エチレンから誘導される構成単位の含有量（エチレン含量）が上記範囲内にあるエチレン・1-ブテン共重合体ゴムを含むエチレン系共重合体ゴム組成物を用いると、耐衝撃性に優れた成形体を調製し得るポリプロピレン組成物が得られる。

【0064】また、本発明で用いられるエチレン・1-ブテン共重合体ゴムは、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16）が通常0.1〜2.0 g/

10分、好ましくは0.2〜1.0 g/10分、さらに好ましくは0.4〜1.0 g/10分であり、密度（ASTM D 1505）が通常0.855〜0.900 g/cm³、好ましくは0.855〜0.895 g/cm³であり、さらに好ましくは0.860〜0.890 g/cm³であることが望ましい。

【0065】エチレン・1-ブテン共重合体ゴムのX線回折法により測定される結晶化度は、通常30%以下、好ましくは0〜25%、さらに好ましくは0〜20%である。上記のようなエチレン・1-ブテン共重合体ゴムは、従来公知のエチレン・1-ブテン共重合体ゴムの製造方法により調製することができる。

【0066】エチレン・1-ブテン共重合体ゴムは、エチレン系共重合体ゴム組成物全体100重量部に対し、30〜90重量部、好ましくは40〜90重量部、さらに好ましくは60〜90重量部の割合で用いられる。

【0067】〔エチレン・1-オクテン共重合体ゴム〕本発明で用いられるエチレン・1-オクテン共重合体ゴム（EOR）は、通常エチレンから誘導される構成単位を50〜95モル%、好ましくは70〜92モル%の量で含有している。エチレンから誘導される構成単位の含有量（エチレン含量）が上記範囲内にあるエチレン・1-オクテン共重合体ゴムを含むエチレン系共重合体ゴム組成物を用いると、耐衝撃性に優れた成形体を提供し得るポリプロピレン組成物が得られる。

【0068】また、本発明で用いられるエチレン・1-オクテン共重合体ゴムは、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230℃、荷重2.16）が通常0.1〜2.0 g/10分、好ましくは0.2〜1.0 g/10分、さらに好ましくは0.4〜1.0 g/10分であり、密度（ASTM D 1505）が通常0.855〜0.900 g/cm³、好ましくは0.855〜0.895 g/cm³、さらに好ましくは0.860〜0.890 g/cm³であることが望ましい。

【0069】エチレン・1-オクテン共重合体ゴムのX線回折法により測定される結晶化度は、通常30%以下、好ましくは0〜25%、さらに好ましくは0〜20%である。

【0070】上記のようなエチレン・1-オクテン共重合体ゴムは、従来公知のエチレン・1-オクテン共重合体ゴムの製造方法により調製することができる。エチレン・1-オクテン共重合体ゴムは、エチレン系共重合体ゴム組成物全体100重量部に対し、30〜90重量部、好ましくは40〜90重量部、さらに好ましくは60〜90重量部の割合で用いられる。

【0071】エチレン系共重合体ゴム組成物
本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物は、上記のような各成分を同時に、または逐次的に、たとえばヘンシェルミキサー、V型ブレンダー、タンブラーブレンダー、リボンブレンダーなどに装入して混練した後、単軸

押出機、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練することによって得られる。

【0072】これらのうちでも、多軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの混練性能に優れた装置を使用すると、各成分がより均一に分散された高品質のエチレン系共重合体ゴム組成物を得ることができるので好ましい。

【0073】上記のようにして得られる、本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物は、メルトフローレート (ASTM D 1238, 230°C、荷重2.16kg) が、通常0.1~20g/10分、好ましくは0.2~10g/10分、さらに好ましくは0.4~10g/10分であり、135°Cのデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.5~10dl/g、好ましくは1~4dl/g、さらに好ましくは1~2.5dl/gであることが望ましい。また、このエチレン系共重合体ゴム組成物の密度 (ASTM D 1505)は、通常0.855~0.900g/cm³、好ましくは0.855~0.895g/cm³、さらに好ましくは0.860~0.890g/cm³であることが望ましい。

【0074】ポリプロピレン組成物

本発明に係るポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンの他に、上記の本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物、さらに必要に応じ無機充填剤 (C) を含有している。

【0075】エチレン系共重合体ゴム組成物は、ポリプロピレンおよび本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物の合計量100重量部に対して、5~40重量部、好ましくは10~40重量部、さらに好ましくは15~30重量部の割合で用いられる。

【0076】＜ポリプロピレン＞本発明で用いられるポリプロピレンとしては、アイソタクティックポリプロピレン、シンジオタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレンがあり、ホモポリプロピレンであってもよいし、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体であるポリプロピレンコポリマーであってもよい。本発明においては、アイソタクティックホモポリプロピレンが好ましい。

【0077】プロピレンと共重合させる他の α -オレフィンの好ましい例としては、エチレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、1-デセン、1-ヘキサデセン、シクロペンテン、ノルボルネン等のオレフィン類、ヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等のジエン類などが挙げられる。アイソタクティックポリプロピレンコポリマーにおける他の α -オレフィン含有量は、40重量%以下、好ましくは0~10重量%、さらに好ましくは0~3重量%であることが望ましい。

【0078】上記アイソタクティックポリプロピレン

は、135°Cデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が1~5dl/g、好ましくは1~4dl/g、さらに好ましくは1.5~2.5dl/gである。

【0079】また、アイソタクティックポリプロピレンは、¹³C-NMRスペクトルの測定により求められるプロピレン連鎖のペンタッドアイソタクティシティ (mmmm分率) が0.8以上、好ましくは0.95以上、さらに好ましくは0.98以上である。

【0080】このペンタッドアイソタクティシティは、¹³C-NMRスペクトルにおけるピーク強度比 $[P_{mmmm}] / [P_w]$ として求められる。ここで、 $[P_{mmmm}]$ は、プロピレン単位のアイソタクチック結合5連鎖における第3単位目のメチル基ピーク強度であり、 $[P_w]$ は、全プロピレン単位のメチル基ピーク強度である。

【0081】上記のようなアイソタクティックポリプロピレンは、たとえばWO97/45463号の国際公開公報に記載されているような高立体規則性のポリプロピレン製造用触媒の存在下に、プロピレンを単独で重合、あるいはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることにより調製することができる。また、本重合する前に、いわゆる予備重合を行なってもよい。

【0082】上記 (共) 重合方法は、スラリー重合法、塊状重合法、気相重合法のいずれでもよい。ポリプロピレンは、上記ポリプロピレンおよび本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物の合計量100重量部に対し、30~95重量部、好ましくは60~90重量部、さらに好ましくは70~85重量部の割合で用いられる。

【0083】＜無機充填剤 (C)＞本発明で必要に応じで用いられる無機充填剤 (C) としては、具体的には、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスバルーン、グラファイト、アルミナなどが挙げられる。

【0084】無機充填剤 (C) は、上記のポリプロピレンおよびエチレン系共重合体ゴム組成物の合計量100重量部に対し、30重量部以下、好ましくは25重量部以下の割合で用いられる。

【0085】ポリプロピレン組成物の調製方法

本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物、ポリプロピレン、および必要に応じ、上記のような無機充填剤 (C) 等を特定の割合で用いて、一般的に用いられている組成物の熔融混練方法によって調製することができるし、また、予め本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物を調製することなく、プロピレン・エチレン共重合体 (A)、エチレン系共重合体ゴム (B)、ポリプロピレン、および必要に応じ、無機充填剤 (C) 等を特定の割合で用いて、一般的に用いられている組成物の熔融混

練方法によって調製することもできる。

【0086】混練には、たとえば一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、バンバリーミキサー、ロールなどの混練装置を用いることができる。本発明に係るポリプロピレン組成物は、通常、上記成分を押出機などの混練装置で熔融混練した後、混練物をペレット状に成形して使用される。

【0087】上記調製に際して各成分を装置に添加する順序は限定されず、同時でもよく別々でもよい。上記各成分は混練性がよく、容易に混練されて組成物を形成し得る。

【0088】また、本発明に係るポリプロピレン組成物中に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、公知のフェノール系、イオウ系、リン系等の酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、難燃剤、ウエルド強度改良剤、架橋剤などを挙げることができる。

【0089】

【発明の効果】本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物は、エチレン系共重合体ゴム（B）の他に、特定のメタロセン系プロピレン・エチレン共重合体（A）を特定量含有しているため、この組成物をポリプロピレンに配合することによって、ポリプロピレンとエチレン系共重合体ゴム（B）との相溶性が向上し、ポリプロピレンが本来有する優れた表面硬度等の物性を低下させることなく、耐衝撃性に優れた成形体を提供することができる。

【0090】本発明に係るポリプロピレン組成物は、ポリプロピレンと、上記の本発明に係るエチレン系共重合体ゴム組成物とを特定割合で含有しているため、表面硬度に優れるとともに耐衝撃性に優れた成形体を提供することができる。

【0091】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

【0092】なお、実施例および比較例で得られたポリプロピレン組成物の成形品について行なった曲げ初期弾性率（FM）、表面硬度およびアイゾット衝撃強度（IZ）は、次の試験方法に従って測定した。

（1）曲げ初期弾性率（FM）

曲げ初期弾性率（FM）は、厚さ3mm、幅12.6mm、長さ126mmの射出試験片を用い、ASTM C 790に準拠して、試験温度23℃、スパン間隔51mm、曲げ速度20mm/分の条件下で測定した。

【0093】＜エチレン系共重合体ゴム組成物の調製＞特定のメタロセン系プロピレン・エチレン共重合体

（A）とエチレン系共重合体ゴム（B）を所定の割合でドライブレンドし、シリンダー温度230℃の30mmφの2軸押出機を用いてエチレン系共重合体ゴム組成物を得た。

【0094】＜ポリプロピレン組成物の調製＞ポリプロピレン組成物は、ポリプロピレン、エチレン系共重合体組成物、および場合により、さらに無機充填剤をドライブレンドし、シリンダー温度200℃の30mmφ押出機によりペレット化した。

【0095】＜射出成形条件＞型締圧55t・onの射出成形機を用い、シリンダー温度220℃、型温40℃にして成形を行ない、FMおよびIZ測定用スペシメンおよび角板を得た。

（2）表面硬度（ロックウェル硬度（HR））

ロックウェル硬度（HR）は、130mm×130mm×3mmの射出角板を用い、JIS K 72022（1982）（スケールR）に準拠して測定した。

（3）アイゾット衝撃強度（IZ）

アイゾット衝撃強度は、ASTM D 256（ノッチ付き、測定温度23℃）に準拠して測定した。

【0096】実施例および比較例で用いたポリプロピレン（H-PP）は、230℃、2.16kgで測定したMFR（ASTM D 1238）が45g/10分であり、メソペンタッドアイソタクティシティ（mmmm）が0.982である。また、実施例および比較例で用いたタルクは平均粒径が2.5μmのタルクである。

【0097】実施例および比較例で用いたプロピレン・エチレン共重合体は第1表に示す通りであり、また、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体およびエチレン・1-ヘキセン共重合体は第2表に示す通りである。

【0098】

【表1】

第1表 (プロピレン・エチレン共重合体)

	組 成	物 性		
	エチレン含量 [モル%]	$[\eta]$ [dl/g]	密 度 [g/cm ³]	Mw/Mn
M-PER-18	18	2.2	0.876	2.4
M-PER-25	25	2.1	0.871	2.5
M-PER-36	36	2.2	0.861	2.7
PER-24	24	2.2	0.868	4.9
PER-40	40	2.2	0.861	4.7

PER: プロピレン・エチレン共重合体

【0099】

【表2】

第2表 (エチレン・ α -オレフィン共重合体)

	コモノマー種	組 成	物 性	
		エチレン含量 [モル%]	MFR [g/10分]	密 度 [g/cm ³]
EOR	1-オクテン	88	2.0	0.877
EHR	1-ヘキセン	87	2.0	0.878
EBR	1-ブテン	86	1.6	0.870

【0100】

【実施例1】第1表に示したM-PER-18と第2表に示したEORとを25/75の重量割合でドライブレンドし、シリンダー温度230℃の30mmφ2軸押出機を用い、エチレン系共重合体ゴム組成物ELB-1のペレットを得た。

【0101】このペレットは、第3表に示すように、極限粘度 $[\eta]$ が1.75dl/gであり、密度が0.877g/cm³であった。

【0102】

【実施例2～5】第3表に示した組成で実施例1と同様の方法でエチレン系共重合体ゴム組成物ELB-2～5を得た。

【0103】

【比較例1、2】第3表に示した組成で実施例1と同様の方法でエチレン系共重合体ゴム組成物ELB-6、7を得た。

【0104】

【表3】

第3表

	ゴム組成物	組 成 (重量比)	物 性	
			$[\eta]$ [dl/g]	密 度 [g/cm ³]
実施例1	ELB-1	M-PER-18/EOR=1/3	1.75	0.877
実施例2	ELB-2	M-PER-25/EOR=1/3	1.78	0.876
実施例3	ELB-3	M-PER-36/EOR=1/3	1.76	0.873
実施例4	ELB-4	M-PER-25/EHR=1/3	1.73	0.875
実施例5	ELB-5	M-PER-25/EBR=1/3	1.77	0.870
比較例1	ELB-6	PER-24/EOR=1/3	1.74	0.875
比較例2	ELB-7	PER-40/EOR=1/3	1.75	0.873

【0105】

【実施例6】第3表に示したELB-1とH-PPを第4表に示した組成でドライブレンドし、シリンダー温度200℃の30mmφの2軸押出機を用い、ポリプロピレン(PP)組成物を調製した。

【0106】次いで、得られたPP組成物を上記条件で射出成形し、得られた試験片を用いて曲げ初期弾性率

(FM)、アイゾット衝撃強度(IZ)、ロックウェル硬度(HR)を測定した。その結果を第4表に示す。

【0107】第4表から明らかなように、実施例6では、高硬度で、剛性と耐衝撃性に優れた成形体を調製できるPP組成物が得られた。

【0108】

【実施例7～15】第4表および第5表に示した組成で

調製したPP組成物を用い、実施例6と同様の方法で曲げ初期弾性率 (FM)、アイゾット衝撃強度 (IZ)、ロックウェル硬度 (HR) を測定した。その結果を第4表および第5表に示す。

【0109】第4表および第5表から明らかなように、実施例7～15では、高硬度で、剛性と耐衝撃性に優れた成形体を調製できるPP組成物が得られた。

【0110】

【比較例3～7】第4表および第5表に示した組成で調製したPP組成物を用い、実施例6と同様の方法で曲げ初期弾性率 (FM)、アイゾット衝撃強度 (IZ)、ロックウェル硬度 (HR) を測定した。その結果を第4表および第5表に示す。

【0111】第4表および第5表から明らかなように、比較例3～7で得られたPP組成物から調製した成形体は、実施例7～15で得られたPP組成物から調製した成形体と比較して硬度、剛性および耐衝撃性に劣っていた。

【0112】なお、実施例6～15および比較例3～7で測定されたロックウェル硬度 (HR) とアイゾット衝撃強度 (IZ) との関係を図1に示し、また、実施例6～15および比較例3～7で測定した曲げ初期弾性率 (FM) とアイゾット衝撃強度 (IZ) との関係を図2に示す。

【0113】

【表4】

第4表

	PP組成物の組成 (重量比)	物 性			
		MFR [g/10分]	FM [MPa]	HR	IZ [J/m]
実施例6	H-PP/ELB-1=70/30	23.1	1340	79	540
実施例7	H-PP/ELB-2=70/30	21.9	1220	74	570
実施例8	H-PP/ELB-3=70/30	24.3	1170	65	500
実施例9	H-PP/ELB-4=70/30	25	1210	73	540
実施例10	H-PP/ELB-5=70/30	23.5	1180	72	520
比較例3	H-PP/ELB-6=70/30	24.1	1180	71	450
比較例4	H-PP/ELB-7=70/30	22.6	1060	63	480

【0114】

【表5】

第5表

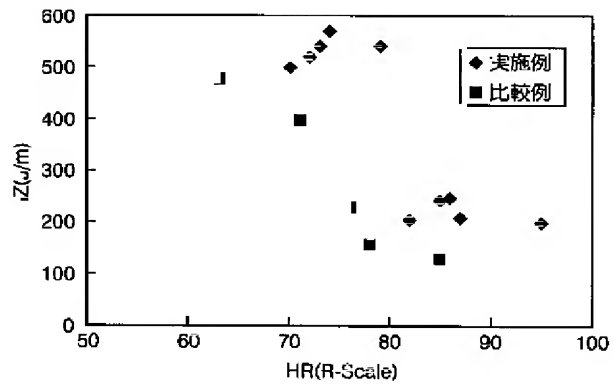
	PP組成物の組成 (重量比)	物 性			
		MFR [g/10分]	FM [MPa]	HR	IZ [J/m]
実施例11	H-PP/ELB-1/Talc=56/24/20	23.3	2420	95	200
実施例12	H-PP/ELB-2/Talc=56/24/20	22.8	2320	87	210
実施例13	H-PP/ELB-3/Talc=56/24/20	24.1	2250	82	206
実施例14	H-PP/ELB-4/Talc=56/24/20	25.5	2300	86	250
実施例15	H-PP/ELB-5/Talc=56/24/20	23.5	2280	85	245
比較例5	H-PP/ELB-6/Talc=56/24/20	24.2	2110	78	160
比較例6	H-PP/ELB-7/Talc=56/24/20	21.7	2040	76	232
比較例7	H-PP/EOR/Talc=56/24/20	21.7	2040	76	232

【図面の簡単な説明】

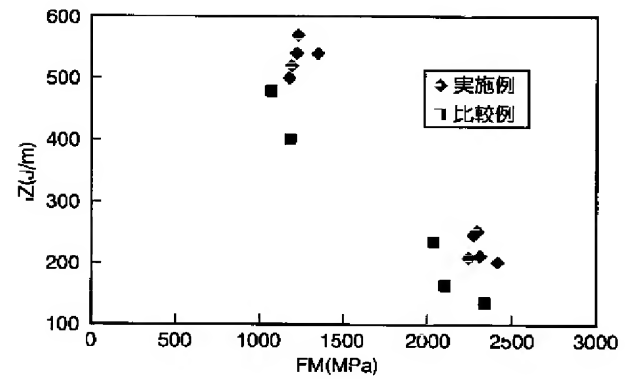
【図1】図1は、実施例6～15および比較例3～7で測定されたロックウェル硬度 (HR) とアイゾット衝撃強度 (IZ) との関係を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例6～15および比較例3～7で測定した曲げ初期弾性率 (FM) とアイゾット衝撃強度 (IZ) との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 石 本 昭 夫
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB052 BB102 BB15W BB152
DA026 DE146 DE236 DG026
DG046 DJ006 DJ016 DJ026
DJ036 DJ046 DJ056 DL006
FD016